



EFFECTO DEL HIDROPERÓXIDO DE CUMENO SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA

CUMENE HIDROPEROXIDE EFFECT ON THE OXIDATIVE DESULFURIZATION

M.A. Alvarez-Amparán y L. Cedeño-Caero*

UNICAT, Dpto. de Ingeniería Química, Fac. de Química, UNAM, 04510, México D.F.

Recibido 27 de mayo de 2014; Aceptado 14 de agosto de 2014

Resumen

Catalizadores con diferente contenido teórico de molibdeno (0.8, 1.0, 1.7 y 2.5 átomos de Mo/nm²) fueron preparados por impregnación húmeda con soluciones acuosas de ácido oxálico y heptamolibdato de amonio (pH=0) sobre γ -alúmina, para evaluar el desempeño del hidropéroxido de cumeno (HPC) como agente oxidante en el proceso de desulfuración oxidativa (ODS). Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y reducción a temperatura programada (TPR). La actividad catalítica se analizó en términos de los productos de oxidación de DBT y sus alquil-sustituidos (4-MDBT y 4,6-DMDBT). Los resultados mostraron que el HPC exhibe alta reactividad en el proceso de ODS y que la actividad es debida a dos contribuciones: la reacción catalítica heterogénea y la reacción homogénea no catalítica, siendo esta última importante.

Palabras clave: hidropéroxido de cumeno, óxido de molibdeno, desulfuración oxidativa, dibenzotiofenos.

Abstract

Supported molybdenum catalysts were prepared by wet impregnation of acidic solutions of oxalic acid and ammonium heptamolibdate at pH=0 on γ -alumina, with theoretical metal loadings of: 0.8, 1.0, 1.7 and 2.5 Mo atoms/nm². The catalysts were used in the oxidative desulfurization (ODS) process in order to evaluate the catalytic performance of cumene hydroperoxide (CHP) as oxidant agent. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDX) and temperature-programmed reduction (TPR). Catalytic activity results were discussed in terms of the oxidant products of DBT and its alkyl-substituted (4-MDBT and 4,6-DMDBT). Results showed high reactivity of CHP as oxidant in the ODS process and that activity is due to two contributions: the heterogeneous catalytic reaction and the homogeneous non-catalytic reaction, the last one being important.

Keywords: cumene hydroperoxide, molybdenum oxide, oxidative desulfurization, dibenzothiophenes.

1 Introducción

Debido a las estrictas normas en materia ambiental alrededor del mundo, que han surgido por la necesidad de una mejor calidad del aire, se ha limitado el contenido de azufre de los combustibles fósiles hasta un máximo de 10 ppm para alcanzar niveles de ultra bajo contenido de azufre (Babich y col., 2003). En México, la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece un contenido máximo de azufre de 15 ppm en el diesel a partir del 2009 y la tendencia actual es lograr un contenido menor a 10 ppm de azufre. Por lo tanto, las unidades

de hidrot ratamiento convencionales, en donde se lleva el proceso de hidrodesulfuración (HDS), están destinadas a disminuir el contenido de S en los combustibles fósiles y deben de implementar una serie de cambios o ser reemplazadas para cumplir con las distintas normas en materia ambiental (Stanislaus y col., 2010). Diversas estrategias pueden ser realizadas para alcanzar contenidos de ultra bajo azufre en diesel como pueden ser: el diseño de reactores que soporten mayores presiones y por

*Autor para la correspondencia. E-mail: caero@unam.mx
Tel. (5255)-5622-5369, Fax 56-22-53-66

lo tanto mayores temperaturas (Knudsen y col., 1999), aumentar la pureza de hidrógeno, remover el H₂S para evitar el envenenamiento del catalizador (Sie S., 1999), cambiar la configuración del tren de reactores de hidrotreatmento (Mochida y col., 1996) o bien el desarrollo de catalizadores con alta actividad, por ejemplo catalizadores a base de Mo modificados con fosfatos (Montesinos-Castellanos y col., 2012), catalizadores nanoestructurados de CoMoW (Huirache y col., 2010) o catalizadores a base de metales nobles (Colín-Luna y col., 2013).

Tecnologías alternativas o complementarias al proceso de hidrodesulfuración (HDS) convencional han sido estudiadas con gran interés, principalmente porque el capital de inversión para renovar las unidades de HDS es muy alto comparado con procesos de desulfuración no convencionales, por ejemplo el proceso de desulfuración oxidativa (ODS) (Ismagilov y col., 2011). La ODS es un proceso que puede remover azufre hasta contenidos menores de 10 ppm y tiene un uso potencial debido a que los compuestos más refractarios en HDS (dibenzotiofeno y sus alquil-sustituidos) son los más reactivos en el proceso de ODS a condiciones menos severas de operación; como son, temperaturas menores a 100 °C y presión atmosférica (Song, 2003; Anisimov y col., 2009; Campos-Martín y col., 2010; Qian E., 2008).

Los agentes oxidantes utilizados en el proceso de ODS en presencia de catalizadores sólidos incluyen oxidantes que son solubles en la fase polar (fase de extracción) y oxidantes que son solubles en la fase no polar (diesel o fase a desulfurar), siendo el H₂O₂ el oxidante más estudiado para el primer caso y los peróxidos orgánicos para el segundo caso (Ito y col., 2006; Ismagilov y col., 2011). El uso de oxidantes altamente solubles en la fase diesel es una ventaja en el proceso de ODS, debido a que la oxidación de los compuestos de azufre se puede llevar a cabo sin la necesidad de un disolvente de extracción (Chang y col., 2010) en un sistema reactivo de dos fases líquido-sólido (L-S, diesel-catalizador); sin embargo el uso de una etapa posterior de remoción de las sulfonas producidas por la oxidación de los DBTs es necesaria para remover los compuestos de azufre. Un sistema reactivo de 3 fases líquido-líquido-sólido (L-L-S, diesel-disolvente de extracción-catalizador) es más complejo para su estudio, pero presenta la ventaja de que la extracción de los DBTs desplaza el equilibrio de oxidación, incrementando la remoción total de los compuestos de azufre (Becerra y col., 2006; Ramírez-Verduzco y col., 2008).

El sistema MoO₃/Al₂O₃ presenta actividad

catalítica para la ODS de DBTs en presencia de oxidantes como H₂O₂ o TBHP (Prasad y col., 2008, Jia y col., 2011); mientras que el hidroperóxido de cumeno (HPC) que es un oxidante soluble en la fase no polar o diesel, ha sido sólo estudiado en presencia de catalizadores de MoO₃/SiO₂, WO₃/Al₂O₃, WO₃/SiO₂, mostrando que este oxidante puede ser mejor que los convencionales (Chang y col., 2010; Han y col., 2013; Li y col., 2013). Por lo que siendo los catalizadores a base de Mo más activos cuando son soportados en alúmina (Wang y col., 2003), usando TBHP como oxidante, y destacando las cualidades del HPC como un mejor agente oxidante para las reacciones de ODS, la propuesta de un sistema catalítico de MoO₃/Al₂O₃ con HPC es promisoría.

En trabajo previo (Cedeño y col., 2014) se estudió el efecto de diferentes métodos de preparación de catalizadores MoO₃/Al₂O₃ sobre el proceso de ODS, encontrándose que la preparación con ácido oxálico incrementa la interacción Mo-soporte y evita la lixiviación de la fase activa, favoreciéndose el proceso de ODS por la presencia de especies de Mo tetraédricas [Mo(th)], que son las más activas en ODS. De acuerdo con estos resultados y con el propósito de ahondar en el conocimiento de este sistema catalítico, en el presente trabajo se prepararon catalizadores con diferente contenido de Mo soportados en γ -Al₂O₃, a partir de disoluciones de heptamolibdato de amonio en ácido oxálico con un contenido de Mo inferior al recubrimiento de una monocapa teórica, para favorecer la presencia de especies de Mo(th). Con el propósito de encontrar las condiciones de preparación de los catalizadores que favorecen su desempeño catalítico en el proceso de ODS, utilizando como agente oxidante al HPC y como referencia al TBHP y H₂O₂.

2 Materiales

Todas las sustancias utilizadas fueron productos comerciales (Sigma-Aldrich) sin algún tratamiento posterior. Los compuestos modelo de azufre (DBTs) utilizados fueron: dibenzotiofeno (DBT, 98 %), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT, 96 %) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97 %). Acetonitrilo (MeCN, 99.9 %) fue utilizado como el disolvente de extracción. Hidroperóxido de cumeno (HPC, 70 %) fue utilizado como agente oxidante y como oxidantes de referencia: peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 30%) y terbutil hidroperóxido (TBHP, 70%). Mezcla modelo de diesel. Decano (99.8 %) fue

utilizado como disolvente de los DBTs para obtener una mezcla modelo de diesel con un contenido total de azufre de 609 ppm: 217 de DBT, 206 de 4-MDBT y 186 de 4,6-DMDBT.

2.1 Preparación y caracterización de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Mo con contenidos teóricos de 0.8, 1.0, 1.7 y 2.5 átomos de Mo/nm² (respecto al área del soporte), con el propósito de tener menos de la monocapa teórica de MoO₃ (2.8 átomos de Mo/nm²) para evitar la lixiviación de especies de Mo (Cedeño y col., 2014) y los cuales fueron denominados: Mo(0.8), Mo(1.0), Mo(1.7) y Mo(2.5), respectivamente. Esferas de γ -alúmina (marca Sasol de 1.8 mm de diámetro, Sg = 207 m²/g) fueron impregnadas con soluciones acuosas de ácido oxálico (2 M, pH=0) y la cantidad requerida de heptamolibdato de amonio. Las muestras obtenidas se secaron a 120 °C durante 48 horas y finalmente se calcinaron en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C / min hasta 500 °C, durante 6 horas.

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro de polvos Siemens D500 con radiación Cu K α . La composición elemental se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Jeol JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos-X (EDX). Un equipo convencional de reducción a temperatura programada (TPR) fue utilizado para evaluar las especies de Mo superficiales, empleando un flujo de H₂/Ar (30% H₂ v/v, 25 mL/min) a presión atmosférica y una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

2.2 Pruebas de actividad catalítica

La reacción de oxidación se llevó a cabo en un reactor intermitente (250 mL) equipado con un agitador magnético, un termopar, un baño de agua a temperatura constante (60 °C), un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. En una prueba de actividad a dos fases (L-S, líquido-sólido) la mezcla reactiva consiste en DBTs disueltos en decano o en acetonitrilo (50 mL). En la prueba de actividad a tres fases (L-L-S, diesel-disolvente de extracción-catalizador) se utiliza acetonitrilo como disolvente de extracción y una mezcla reactiva de DBTs disueltos en

decano (1:1, vol/vol). HPC, H₂O₂ o TBHP (O/S = 6, mol/mol) y el catalizador (100 mg en polvo) fueron añadidos al reactor con una agitación vigorosa de 750 rpm. Las pruebas de ODS fueron llevadas a cabo con una relación de 2 gramos de catalizador por litro de mezcla reactiva. Para seguir el avance de reacción, se tomaron pequeñas muestras del reactor (< 0.2 mL) a 15, 30, 60, 90, 120 min y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases (GC-FID, HP5890 Series II) provisto con un sistema de inyección automática de muestras (HP7673) y con una columna capilar PONA (Goma de Metil Silicona, 50 m x 0.2 mm x 0.5 μ m de espesor de película). Los productos de reacción y reactivos fueron fácilmente identificados por su tiempo de retención y corroborados en un GC con detector PFPD (Varian CP-3800) y con un espectrómetro de masas (GC-MS, HP G/1800B). HPC, H₂O₂ y TBHP fueron añadidos al reactor en pequeñas cantidades para reducir la descomposición térmica, de acuerdo a previos resultados (Cedeño y col., 2005). La cantidad de agente oxidante presente en el sistema de reacción fue determinada por GC-FID y GC-MS para HPC, yodometría para H₂O₂ y permanganometría y GC-FID para TBHP, con la finalidad de asegurar que el oxidante se encuentra en exceso estequiométrico.

Para evaluar la actividad de los catalizadores se definió la Producción a sulfona (P), como la relación de sulfona producida (DBTsO₂) respecto a la cantidad inicial del compuesto dibenzotiofénico:

$$P = \frac{[DBTsO_2]^t}{[DBTs]^{t=0}} \quad (1)$$

En un sistema a tres fases (L-L-S), además de la P, es necesario definir los términos de Extracción de DBTs (E) como: DBTs que han sido extraídos de la fase diesel modelo y que no han reaccionado, respecto a la cantidad inicial del compuesto dibenzotiofénico:

$$E = \frac{[DBTs]_{(fase\ polar)}^t}{[DBTs]^{t=0}} \quad (2)$$

y la Remoción de los DBTs (R), como la cantidad de compuestos de azufre que han sido removidos de la fase diesel (por extracción o por oxidación y extracción de sulfonas), respecto a la cantidad inicial del compuesto dibenzotiofénico:

$$R = \frac{[DBTs]^{t=0} - [DBTs]_{(fase\ no\ polar)}^t}{[DBTs]^{t=0}} \quad (3)$$

3 Resultados y discusión

Primero se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por: SEM-EDX, DRX y TPR. Posteriormente los resultados de ODS de mezclas modelo de DBTs con estos catalizadores serán discutidos en función del desempeño del HPC como agente oxidante, en reacciones a 2 (L-S) y 3 fases (L-L-S), en comparación con la actividad de ODS obtenida con H_2O_2 y TBHP.

3.1 Caracterización de los catalizadores

Los resultados cuantitativos del análisis elemental (SEM-EDX) para los catalizadores fueron: 4.0, 5.0, 8.5 y 12.5 % en peso de MoO_3 , que corresponde aproximadamente a los contenidos nominales de 0.8, 1.0, 1.7 y 2.5 átomos de Mo/nm², respectivamente. La Figura 1 muestra la micrografía con mapeo elemental de Mo, O y Al para el catalizador Mo(2.5), donde los colores han sido editados para una mejor apreciación de la distribución elemental. En ésta se observa una adecuada distribución del Mo sobre la superficie de la alúmina, sin la presencia de aglomerados de Mo y una adecuada preparación, atribuido a una temperatura de calcinación (500 °C) mayor que la temperatura Tamman del MoO_3 (397 °C), a la cual las especies superficiales de Mo adquieren alta movilidad y por ende una alta distribución sobre la superficie de la alúmina (Wang y col., 1999). Las micrografías de los demás catalizadores (no mostradas) con menor contenido de Mo [Mo(0.8), Mo(1.0) y Mo(1.7)] indican de forma similar una adecuada distribución del Mo sobre la superficie del soporte.

Los difractogramas de rayos-X de los catalizadores (no mostrados) exhiben sólo tres picos de difracción en $2\theta = 36.9, 45.8$ y 67° . Estos ángulos de difracción corresponden a las intensidades predominantes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0425). Por lo que estos resultados, de acuerdo con los de SEM-EDX, sugieren que no ocurrió segregación de especies de Mo sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se puede suponer una adecuada dispersión superficial de las especies de Mo, lo cual se puede complementar con los resultados de TPR.

Los perfiles de TPR de los catalizadores (Figura 2) en general presentan dos zonas de reducción principales, que indican la reducción de dos diferentes especies de Mo^{6+} y estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura (López-Cordero y col., 1991; 2000). La primer zona de reducción, a baja temperatura entre ~ 130 y 350°C , corresponde

a la reducción de las especies de Mo octaédricas [$\text{Mo}^{6+}(\text{oct})$ a $\text{Mo}^{4+}(\text{oct})$] altamente dispersas que no forman aglomerados de MoO_3 . La segunda zona (a alta temperatura entre ~ 500 y 800°C) presenta un pico de reducción asimétrico debido a dos contribuciones: la reducción de $\text{Mo}^{4+}(\text{oct})$ a $\text{Mo}^0(\text{oct})$ y principalmente a la reducción de especies tetraédricas, presumiblemente en monocapa [$\text{Mo}^{6+}(\text{th})$ a $\text{Mo}^{4+}(\text{th})$]. Los catalizadores con menor contenido metálico (0.8 y 1.0 átomos de Mo/nm²) presentan muy baja cantidad de especies octaédricas y por lo tanto el pico de reducción de alta temperatura es más simétrico, debido apreciablemente a sólo la reducción de las especies tetraédricas. Los catalizadores con mayor contenido de Mo (1.7 y 2.5) presentan una zona intermedia de reducción entre 350 y 500°C , que corresponde a la reducción de Mo polimérico. En esta zona se da el inicio del recubrimiento de la monocapa teórica [Cedeño y col., 2014], por lo que aunque durante la preparación del catalizador se presenta una redisolución parcial de la alúmina y una disminución en las propiedades texturales de ésta, los catalizadores tienen un contenido menor a la monocapa teórica.

En general se puede observar que a bajos contenidos de Mo se tiene una mayor cantidad de especies tetraédricas y a mayores contenidos de Mo se obtiene una mayor cantidad de especies octaédricas. Por lo que los termogramas de los catalizadores preparados, son característicos de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con contenidos menores a una monocapa teórica de especies de Mo.

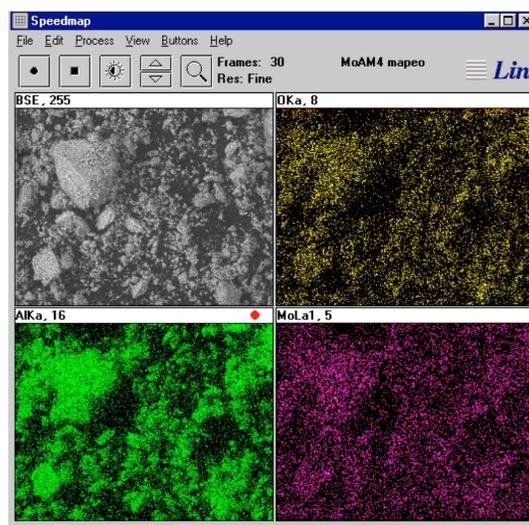


Fig. 1. (a) Micrografía (SEM-EDX) de Mo(2.5), con análisis elemental de O (b), Al (c) y Mo (d).

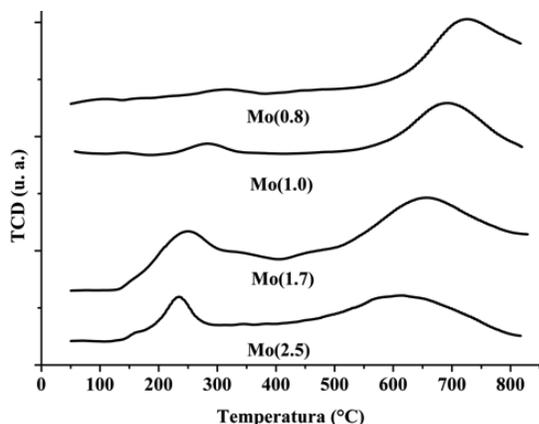


Fig. 2. Perfiles de TPR de los catalizadores Mo(at.Mo/nm²).

3.2 Desulfuración oxidativa

Para las pruebas de actividad se trabajó con el catalizador molido y tamizado ($d_p < 0.1$ mm) y se realizaron pruebas para operar en régimen cinético. A las condiciones seleccionadas, en una sola fase líquida se estimó: módulo de Thiele ($\phi = 0.017$), factor de efectividad ($\eta = 0.99$) y el módulo de Weisz-Prater ($\Phi = 2.8 \times 10^{-4}$), criterios necesarios para establecer que en los experimentos realizados las limitaciones por difusión interna son despreciables. También se evaluó que la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable a más de 700 rpm.

En la reacción de oxidación, los DBTs son oxidados a su correspondiente sulfóxido y posteriormente a su correspondiente sulfona; en las condiciones de reacción de este estudio sólo se detectaron sulfonas como producto de reacción y como producto de descomposición del HPC se detectó alcohol cumfílico. El desempeño catalítico se discutirá en términos de la producción a sulfona (DBTsO₂) y por la reactividad relativa para cada compuesto de azufre. En la Figura 3, se muestra la distribución de DBT y DBTO₂ en función del tiempo para la oxidación en la fase no polar (sistema L-S), empleando una solución modelo de DBTs disueltos en decano y Mo(1.0) como catalizador. A 90 minutos de reacción se obtuvo 90 % de producción a DBTO₂; todos los DBTs presentan perfiles similares y en este caso, a 90 min se obtuvo 85 % de 4-MDBTO₂ y 93 % de 4,6-DMDBTO₂. Entonces la concentración total remanente de azufre en el sistema es de 65 ppm de S, de las 609 ppm de S inicial.

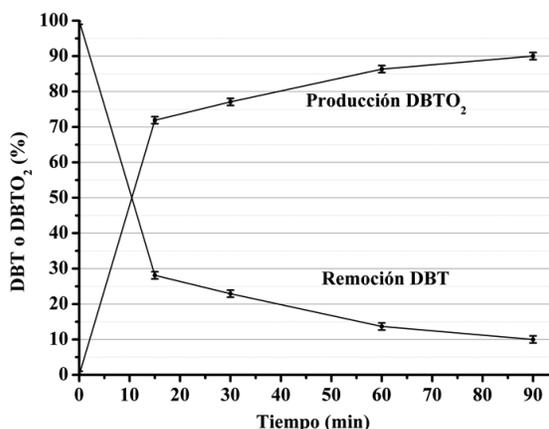


Fig. 3. Distribución de DBT y DBTO₂ en ODS a dos fases [L-S, DBTs en decano- Mo(1.0)], utilizando HPC como oxidante.

La producción a DBTsO₂ en este sistema es relativamente alta respecto a resultados de producción a DBTsO₂ con oxidantes como H₂O₂ o TBHP disueltos en la fase no polar (DBTs en decano), donde se obtuvo 12 % de producción a DBTO₂ con H₂O₂ y de 8 % de producción a DBTO₂ con TBHP como oxidante. Una probable explicación de la mayor reactividad del HPC en la fase no polar respecto a oxidantes como H₂O₂ y TBHP, puede ser atribuida a que el ambiente de disolución del oxidante influye en la descomposición del mismo, facilitando la liberación del átomo de oxígeno reactivo (Ramírez-Verduzco y col., 2008).

En la Figura 4 se muestra la distribución de DBT y DBTO₂ en función del tiempo de reacción para una prueba de ODS en un sistema de 3 fases (L-L-S), empleando Mo(1.0) como catalizador. La extracción de DBTs inicia al poner en contacto las fases inmiscibles, alcanzando un máximo en pocos minutos y da inició la reacción de oxidación. En la Figura 4 se observa a los 15 min 33 % de DBT extraídos, que no han reaccionado en la fase polar (MeCN), posteriormente la extracción disminuye y se mantiene casi constante alrededor del 20 %. El proceso puede ser representado por dos etapas sucesivas de extracción y reacción (Becerra y col., 2006; Gomez y col., 2005):



La producción a DBTO₂ aumenta casi de manera proporcional a la disminución de la extracción inicial y alcanza un 67 % a los 90 min, debido a que el DBT que reacciona es el que ha sido extraído a la fase polar y por lo tanto mientras mayor sea la cantidad

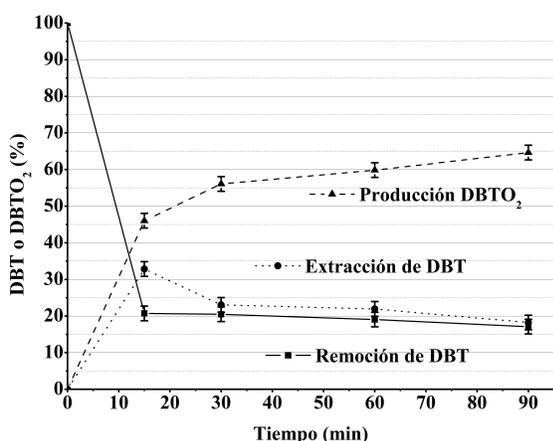


Fig. 4. Distribución de DBT y DBTO₂ en ODS a tres fases [L-L-S, DBTs en decano-acetonitrilo-Mo(1.0)], utilizando HPC como oxidante.

de DBTs extraídos al inicio, mayor será la producción a sulfona. El DBT remanente en la fase no polar (decano) es alrededor del 17 %, es decir, se logró remover 83 % del DBT inicial. Los demás compuestos de azufre presentaron perfiles similares, obteniéndose remociones del 56 y 74 % para 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, respectivamente. Por lo que se logró una remoción total a 176 ppm de S de 609 ppm de S inicial.

La comparación de estos resultados (3 fases) respecto a los de 2 fases muestra que la etapa de extracción de DBTs reduce apreciablemente la eficiencia del proceso. El análisis GC-FID y GC-MS de la fase polar y no polar indica la presencia de HPC en ambas fases y la presencia de alcohol cumílico como producto de descomposición del HPC. Por lo que se determinó el coeficiente de partición del HPC para una mezcla de MeCN, decano e HPC, que se mantuvo en constante agitación por 24 horas

para garantizar el equilibrio de reparto y se obtuvo un valor de 5 mol HPC_{MeCN} / mol HPC_{decano}; lo cual muestra una mayor afinidad del HPC por la fase polar (MeCN). A pesar de que el HPC es un oxidante soluble en la fase decano y por lo tanto la reacción de oxidación de los compuestos de azufre también puede ocurrir en esta fase, los resultados mostraron que no hubo presencia de sulfonas en la fase no polar, lo cual sugiere que las sulfonas generadas son extraídas rápidamente a la fase polar. El esquema consecutivo de extracción-oxidación que se plantea para el proceso de ODS en tres fases con oxidantes como H₂O₂ (ecuación 4), donde primero se extraen los DBTs y consecutivamente se oxidan en la fase de extracción, debe ser diferente para un sistema de tres fases utilizando HPC como oxidante.

En la Figura 5 se muestra una propuesta del esquema de reacción, en un sistema en tres fases utilizando HPC como oxidante y donde se representan etapas en serie y paralelo. Considerando que el HPC se encuentra en ambas fases inmiscibles, se definen dos rutas: (a) el DBT de la fase diesel es extraído a la fase de extracción y posteriormente se oxida a la sulfona correspondiente, o (b) el DBT es oxidado en la fase diesel y la sulfona que es más polar que el DBT, es extraída fácilmente al disolvente polar.

Cuando se utilizan oxidantes que son altamente solubles en la fase polar (por ejemplo H₂O₂), la oxidación de los DBTs se lleva a cabo en esta fase, por lo que es primordial la extracción de los compuestos de azufre. Cuando se utiliza un oxidante altamente soluble en la fase no polar, la oxidación de los DBTs se lleva a cabo principalmente en esta fase. En este caso, el HPC está presente en ambas fases y las reacciones de oxidación se presentan en ambas fases, pero finalmente las sulfonas predominan en la fase polar.

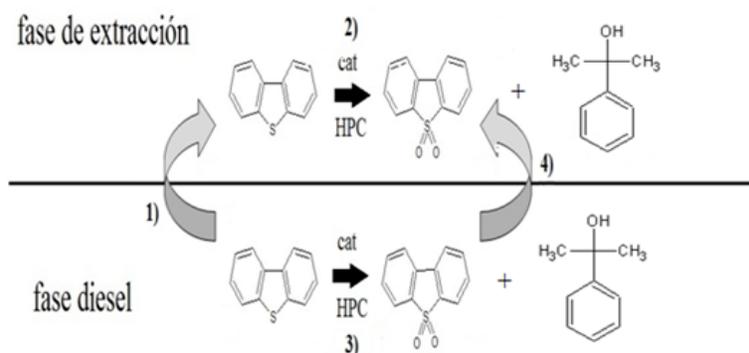


Fig. 5. Esquema del proceso de ODS en 3 fases (L-L-S, diesel-disolvente-catalizador), utilizando HPC como oxidante.

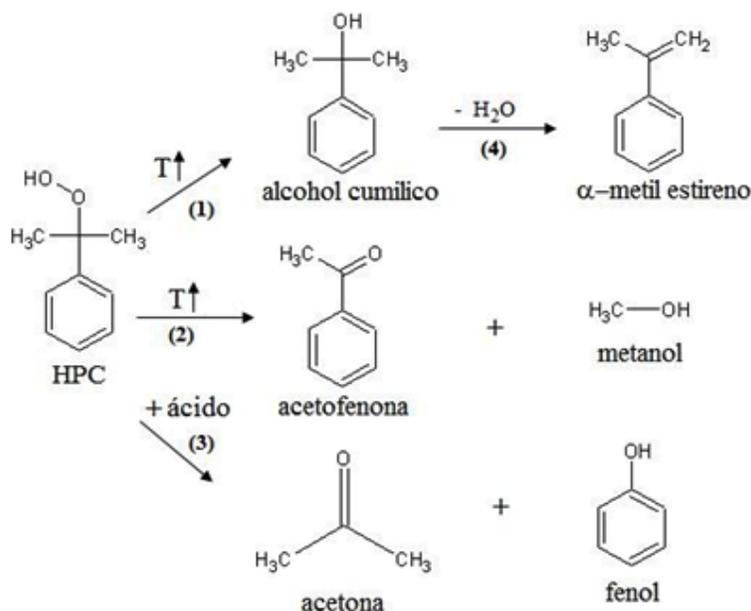


Fig. 6. Productos de descomposición del HPC (Levin y col., 2006).

Tabla 1. Producción a DBTs sulfonas (%) a 30 min con HPC como oxidante. ODS a dos fases (L-S, DBTs en acetonitrilo-catalizador).

Catalizador	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo(0.8)	82	78	88
Mo(1.0)	100	93	98
Mo(1.0) con H_2O_2	57	35	30
Mo(1.0) con TBHP	28	25	23
Mo(1.7)	89	86	98
Mo(2.5)	88	84	96
Sin cataliz.	44	46	49

Como ya se mencionó anteriormente, la comparación entre los procesos de ODS en dos y tres fases indica una menor producción de sulfona en el sistema de tres fases respecto a la prueba de oxidación en dos fases, por lo que esta diferencia puede ser atribuible a la extracción de los DBTs y a la extracción simultánea de los productos de reacción ($DBTsO_2$), los cuales son más polares que los primeros.

Con la finalidad de ahondar en las diferencias de actividad entre los sistemas de dos y tres fases, se presentan a continuación una serie de resultados que fueron realizados en el sistema de dos fases (L-S) para ayudar a ampliar la discusión. En estas pruebas se simula que la etapa de extracción de los

DBTs es rápida y no ofrece resistencia al proceso de ODS. La mezcla reactiva consiste en la disolución de los DBTs en MeCN, considerando que el proceso de extracción ha ocurrido y por lo tanto se evaluará sólo la actividad catalítica (actividad intrínseca) sin resistencias al transporte de materia entre fases.

La Tabla 1 muestra los resultados de producción a sulfona de los catalizadores de Mo con HPC y su comparativo con H_2O_2 y TBHP. Se observa que al utilizar HPC como oxidante, el porcentaje de producción a sulfona es mayor a 78 para los cuatro catalizadores y para los tres compuestos modelo de azufre (DBTs). El catalizador Mo(1.0) presenta los mayores porcentajes de producción a sulfona con 100, 93 y 98 % para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. En general, para los catalizadores con HPC, podemos observar que el orden de reactividad de los DBTs ($4,6\text{-DMDBT} > \text{DBT} > 4\text{-MDBT}$) no es típico de una reacción catalítica heterogénea ($\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$) o de una reacción homogénea no catalítica ($4,6\text{-DMDBT} > 4\text{-MDBT} > \text{DBT}$), sino más bien corresponde a un orden de reactividad intermedio entre ambos.

La reacción de oxidación de los compuestos de azufre puede llevarse a cabo por tres rutas: (i) oxidación vía catálisis heterogénea (con un catalizador sólido), (ii) oxidación vía catálisis homogénea (con un catalizador en fase líquida) y (iii) oxidación vía

reacción homogénea no catalítica (sin catalizador). La oxidación vía catálisis heterogénea es llevada a cabo por la formación de un complejo metálico (peroxo u oxo-complejo) en la superficie del catalizador, debido a la interacción del oxidante con el metal activo soportado, posteriormente la molécula organoazufrada reacciona con el complejo metálico formado por medio de un ataque nucleofílico, formando así el sulfóxido correspondiente y su sucesiva oxidación la formación de la sulfona (Ismagilov y *col.*, 2011). La oxidación vía catálisis homogénea consiste en la formación de un perácido que actúa como catalizador, resultado de la interacción de un oxidante orgánico y un ácido, y su posterior reacción con la molécula de azufre que da como producto el respectivo sulfóxido y posteriormente la sulfona (Qian E., 2008). El mecanismo de oxidación homogéneo no catalítico, consiste en la interacción del agente oxidante con la molécula de azufre, la reacción se lleva a cabo por medio de la adición del átomo de oxígeno a la molécula de azufre debido a la ruptura del enlace peroxo (O-O); la ruptura del enlace (O-O) puede ser inducida por el disolvente, en el cual se encuentra solubilizado el oxidante (Ramírez-Verduzco y *col.*, 2008).

Es importante enfatizar que el orden de reactividad de los DBTs en presencia de catalizadores sólidos es: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, la propuesta más aceptada para explicar este orden de reactividad menciona que el impedimento estérico es el responsable de este comportamiento y por ello las moléculas alquiladas reaccionan con más dificultad con el peroxo u oxo-complejo formado en la superficie catalítica (Ito y *col.*, 2006). En una reacción catalítica homogénea, el orden de reactividad de los DBTs es: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT, en donde se ha propuesto que el orden de reactividad es debido a la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre en la molécula, lo cual provoca que las moléculas con mayor densidad electrónica tengan mayor facilidad de oxidación (Ismagilov y *col.*, 2011). El orden de reactividad en una reacción homogénea no catalítica, es el mismo que para una reacción catalítica homogénea, debido a que las moléculas con mayor densidad electrónica son las que presentan mayor rapidez de oxidación (Jiang y *col.*, 2011).

Con la finalidad de determinar la contribución de cada proceso (proceso catalítico heterogéneo y reacción homogénea no catalítica) en la producción global de sulfonas, se realizaron pruebas de referencia en ausencia de catalizador sólido, utilizando sólo la mezcla reactiva y el agente oxidante. Según se

muestra en la Tabla 1, cuando se utiliza HPC, la producción a sulfona es 44, 46 y 49 % para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. Estos resultados muestran un orden de reactividad típico de una reacción homogénea no catalítica (4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT), en donde las moléculas con mayor densidad electrónica alrededor del átomo de azufre (debido a la presencia de los grupos alquilo) exhiben la mayor rapidez de oxidación al ser nucleófilos más fuertes. Los resultados de actividad catalítica, con los otros oxidantes (H_2O_2 o TBHP) y en ausencia de catalizador, exhiben muy baja producción a sulfonas; de acuerdo con Becerra y *col.* (2006) en presencia de H_2O_2 la formación de la DBT sulfona sólo alcanza un 5% y para TBHP se obtiene menos del 1% en 30 minutos de reacción.

Al analizar los resultados de producción a sulfona con Mo(1.0) utilizando H_2O_2 y TBHP como oxidantes en la Tabla 1, se observa que el orden de reactividad de los DBTs con estos oxidantes corresponde al de una reacción catalítica heterogénea, a diferencia del HPC que presenta actividad homogénea no catalítica. Por lo que cuando se utiliza HPC se tiene la contribución de ambos procesos: la catalítica heterogénea y la homogénea no catalítica. Para discernir entre estas contribuciones y considerando que los procesos sean independientes, a la producción de sulfonas en presencia de Mo(1.0) e HPC como oxidante, se les restó la producción de sulfonas debida a la reacción homogénea no catalítica, obteniéndose 56 % de DBT O_2 , 47 % de 4-MDBT O_2 y 49 % de 4,6-DMDBT O_2 . En general, éstas producciones a sulfona son mayores a las obtenidas con TBHP (28, 25 y 23%, respectivamente) y con H_2O_2 (57%, 35% y 30%, respectivamente), excepto para DBT O_2 que es similar.

Debido a que H_2O_2 y TBHP presentan escasa producción a sulfona vía homogénea (sin catalizador), la producción a sulfona con estos oxidantes es únicamente vía heterogénea. Por lo tanto, con la finalidad de comparar el HPC con H_2O_2 y TBHP, es necesario tomar en cuenta sólo la contribución de la catálisis heterogénea para HPC. De los resultados mostrados, se observa que la producción a DBTs O_2 aumenta en función del oxidante empleado en el siguiente orden: HPC > H_2O_2 > TBHP. Una posible explicación de la diferencia de actividad al utilizar H_2O_2 y TBHP como oxidantes respecto al uso de HPC puede deberse a que la molécula del HPC es más susceptible al rompimiento de enlaces debido a su alta reactividad (con y sin catalizador), lo cual provocaría una mayor concentración de oxígeno reactivo en el medio de reacción y por lo tanto un incremento en la

producción a sulfona. Levin y col., (2006), reportan que la molécula de HPC es muy reactiva y exhibe tres rutas principales de descomposición, según se muestra en la Figura 6. En los experimentos realizados en este trabajo, la descomposición térmica se observó a más de 50 °C y se obtuvo alcohol cumílico como producto, mientras que la presencia de acetofenona o acetona no fue observada. Por lo que la única ruta de descomposición fue la primera, lo cual puede ser atribuido parcialmente a que las condiciones de trabajo no fueron en medio ácido.

En los experimentos realizados en este trabajo, la descomposición térmica se observó a más de 50 °C y se obtuvo sólo alcohol cumílico como producto, mientras que la presencia de acetofenona, α -metil estireno o acetona no fue observada. En estas pruebas, en ausencia o presencia del catalizador, sólo se presenta la ruta de descomposición (1) de la Figura 6, obteniéndose la descomposición del HPC selectivamente al alcohol cumílico después de donar el átomo de oxígeno para la formación de la DBT sulfona (Chang y col., 2010). Esta descomposición selectiva se presentó tanto en el disolvente de extracción (MeCN) como en la fase no polar (decano), siendo mayor en el disolvente polar y por lo tanto, obteniéndose una mayor oxidación en un sistema de dos fases (disolvente-catalizador) respecto al de 3 fases (decano-disolvente-catalizador), como se puede manifestar con los siguientes resultados. En la Fig. 3 se puede observar que en 30 min la producción de DBT sulfona es de 77% (para DBT/decano, 2 fases) y en la Fig. 4 sólo se obtiene 56% (3 fases), en comparación con el resultado en la Tabla 1 (para el mismo catalizador en 30 min) de una producción de DBT sulfona de 100% (para DBT/MeCN, 2 fases).

La menor actividad en el sistema de 3 fases puede ser atribuida a que el HPC se reparte en las dos fases líquidas y a que la contribución a la oxidación en la fase no polar es menor, por lo tanto la remoción total de DBTs es menor. Resultando el sistema de 2 fases más eficiente para la remoción de DBTs, sin embargo, el uso de una etapa posterior para la remoción de las sulfonas es imprescindible; por lo que debe considerarse las ventajas de llevar a cabo en un sistema de ODS de 3 fases (decano -disolvente-catalizador) ya que sería favorable realizar las dos etapas (oxidación y remoción) en un solo equipo.

Conclusiones

Se preparó una serie de catalizadores de Mo soportados en γ -alúmina para evaluar su actividad en el proceso de ODS utilizando HPC como oxidante. Los resultados de oxidación de los compuestos de azufre (DBTs) fueron superiores a los obtenidos con H_2O_2 o TBHP. Sin embargo, la contribución de la reacción homogénea no catalítica es importante, mostrando que la oxidación de los DBTs en presencia de HPC no ocurre únicamente por la vía heterogénea.

El sistema de ODS de dos fases (L-S) presenta mayor oxidación de los DBTs que el sistema de extracción-oxidación o de tres fases (L-L-S). Lo cual puede ser atribuido a que en el sistema de 3 fases la contribución de la oxidación en la fase no polar es menor a la oxidación que se obtiene en la fase disolvente, cuando se usa HPC como agente oxidante.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGAPA-UNAM (IN-115514) por el apoyo económico. Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología la beca de doctorado para M.A. Alvarez A. A C. Salcedo (DRX) e I. Puente (SEM-EDX) por la asistencia técnica.

Referencias

- Anisimov, A.V. y Tarakanova, A.V. (2009). Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Journal of General Chemistry* 79, 1264-1273.
- Babich, I. y Moulajn, J. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel* 82, 607-631.
- Becerra J.S., Gómez H., Navarro J. F. y Cedeño Caero L. (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 301-310.
- Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, P., Perez-Presas, P. y Fierro J.L.G. (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85, 879-890.
- Cedeño-Caero, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2005). Oxidative desulfurization

- of synthetic diesel using supported catalysts: Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Cedeño-Caero L. y Alvarez-Amparan M.A. (2014). Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. DOI 10.1007/s11144-014-0729-8.
- Chang J., Wang A., Liu J., Li X., Hu Y. (2010). Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on MoO₃/SiO₂ modified with alkaline earth metals. *Catalysis Today* 149, 122-126
- Colín-Luna, J.A., Medina-Mendoza, A.K., De los Reyes, J.A., Escobar, J., Montoya de la Fuente, J.A. y Suarez-P, R. (2013). Efecto de la relación SI/Al en la hidrodesulfuración profunda de catalizadores Pt/Al-MCM41. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12, 271-282.
- Gómez-Bernal, H. y Cedeño-Caero, L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28.
- Han, X., Wang, A., Wang, X., Li, X., Wang, Y. y Hu, Y. (2013). Catalytic performance of P-modified MoO₃/SiO₂ in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide. *Catalysis Communications* 42, 6-9.
- Huirache-Acuña, R., Sanchez-Bautista, M.G., Lemus-Ruiz, J., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F. y Rivera-Muñoz, E.M. (2010). Synthesis and characterization of partially sulfided CoMoW oxides nanostructures and their application in the HDS of DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 9, 209-218.
- Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Shahrani, F. M. Al-, Hajji, A. A. y Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. *Catalysis Reviews* 53, 199-255.
- Ito, E. y Rob van Veen, J. (2006). On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* 116, 446-460.
- Jia, Y., Li, G. y Ning, G. (2011). Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H₂O₂ catalyzed by MoO₃/γ-Al₂O₃ under mild and solvent free conditions. *Fuel Processing Technology* 92, 106-111.
- Jiang, Z., Lü, H., Zhang, Y. y LI, C. (2011). Oxidative desulfurization of fuel oils. *Chinese Journal of Catalysis* 32, 707-715.
- Knudsen, K.G., Cooper, B.H. y Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General* 189, 205-215.
- Li, X., Zhu, H., Wang, A., Wang, Y. y Chen, Y. (2013). Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over tungsten oxides supported on SiO₂ and γ-Al₂O₃. *Chemistry Letters* 42, 8-10.
- Levin, M.E., Gonzalez, N.O., Zimmerman, L.W. y Yang, J. (2006). Kinetics of acid-catalyzed cleavage of cumene hydroperoxide. *Journal of Hazardous Material* 130, 88-106.
- López-Cordero, R. y López-Agudo, A. (2000). Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 202, 23-35.
- López-Cordero, R., Gil-Llambias F.J. y López-Agudo, A. (1991). Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O₃Al₂O₃ and Mo/O₃SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading. *Applied Catalysis* 74, 125-136.
- Mochida, I., Sakanishi, K., Ma, X., Nagao, S. y Isoda, T. (1996). Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: design of reaction process and catalysts. *Catalysis Today* 29, 185-189.
- Montesinos-Castellanos, A., Lima, E., Vázquez-Zavala, A., De los Reyes, J.A. y Vera, M.A. (2012). Industrial alumina as a support of MoP: catalytic activity in the hydrodesulphurization of dibenzothiophene. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 105-120.
- Prasad, V.V.D.N., Kwang-Eun, J., Ho-Jeong, C., Chul-Ung, K. y Soon-Yong, J. (2008). Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl

- dibenzothiophene and cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. *Catalysis communications* 9, 1966-1969.
- Qian, E. (2008). Development of novel nonhydrogenation desulfurization process: Oxidative desulfurization of distillate. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 51, 14-31.
- Ramírez-Verduzco, L.F., De los Reyes, J.A. y Torres-García, E. (2008). Solvent effect in homogeneous and heterogeneous reactions to remove dibenzothiophene by an oxidation-extraction scheme. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 5353-5361.
- Sie, S.T. (1999). Reaction order and role of hydrogen sulfide in deep hydrodesulfurization of gas oil: consequences for industrial reactor configuration. *Fuel Processing Technology* 61, 149-171.
- Song, C. y Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 207-238.
- Stanislaus, A., Marafi, A. y Rana, M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* 153, 1-68.
- Wang, C.B., Cai, Y. y Wachs, I.E. (1999). Reaction-induced spreading of metal oxides onto surfaces of oxide supports during alcohol oxidation: phenomenon, nature, and mechanisms. *Langmuir* 15, 1223-1235.
- Wang, D., Qian, E.W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A. y Kabe, T. (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General* 253, 91-99.